

## SELF-DEPOSITION TYPE EPOXY RESIN COATING COMPOSITION AND METHOD FOR COATING

Publication number: JP3188176

Publication date: 1991-08-16

Inventor: BASHIIAA EMU AAMETSUDO; ROHISA EMU  
JIYAYASURIYA; TOOMASU AARU HOPUKINZU

Applicant: NIHON PARKERIZING

Classification:

- international:

B32B15/092; C08G18/58; C08G18/79; C08L63/00;  
C09D5/08; C09D163/00; C09D163/02; C09D175/00;  
C09D175/04; B32B15/08; C08G18/00; C08L63/00;  
C09D5/08; C09D163/00; C09D163/02; C09D175/00;  
C09D175/04; (IPC1-7): B32B15/08; C08G18/58;  
C08L63/00; C09D163/02; C09D175/04

- European:

C08G18/58; C08G18/79K; C09D5/08D; C09D163/02

Application number: JP19900263703 19901001

Priority number(s): US19890416167 19891002

Also published as:

 WO9105023 (A)

Report a data error here

## Abstract of JP3188176

**PURPOSE:** To obtain the title compsn. with which an active metal surface can be coated with a tightly adhered polymer film by incorporating a specified epoxy resin ingredient, an emulsifier ingredient, a crosslinking agent ingredient and an accelerator ingredient, and furthermore a coloring agent, a minute solid material and water, as arbitrary ingredients. **CONSTITUTION:** A compsn. suitable for depositing a film on the surface of an active metal is obtd. by incorporating 1-20wt.% epoxy resin ingredient (A) consisting of a molecule of formula I (wherein A is a group of formula II; n is 0-20), an emulsifier ingredient (B) in a sufficient amt. for emulsifying the ingredient A, 0.1-20wt.% crosslinking agent ingredient (C) consisting of a molecule (a) contg. 2 or more functional groups which can mix with the ingredient A and enter a chem. addition reaction with epoxy groups by heating at 100 deg.C and an ingredient (b) contg. 1 or more blocked NCO groups, an accelerator ingredient (D) which can dissolve out an active metal of a solid object having a surface comprising the active metal and is contained in a sufficient amt. for the dissolution speed to reach at least 0.02g equivalent of metal ions per dm<sup>2</sup> of a naked metal surface in the bath at 20 deg C per hr. and furthermore a coloring agent (E), a minute solid material suitable for a filler (F) and water (G) constituting the rest of the compsn as arbitrary ingredients.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

【物件名】

刊行物6

【添付書類】



刊行物6

④日本国特許庁(JP)

④特許公開公開

④公開特許公報(A)

平3-188176

④Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

④公開 平成3年(1991)8月16日

C 09 D 163/02  
B 32 B 15/08  
C 08 L 63/00

JJP S

8416-4J  
7148-4F  
8416-4J※

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全5頁)

④発明の名称 エポキシ樹脂系自己析出型被覆組成物及び被覆方法

④特 願 平2-263703

④出 願 平2(1990)10月1日

④優先権主張 ④1990年10月2日④米国(U S)④416167

④発 明 者 パシヤー エム、ア アメリカ合衆国ペンシルバニア州アムブラー、ペン・アム  
ーメフド ブラー ロード 705④発 明 者 ロヒサ エム、ジャヤ アメリカ合衆国ペンシルバニア州クエイカータウン、デュー  
スリヤ ーズベレイ レーン 58④発 明 者 トーマス アール、ホ アメリカ合衆国ペンシルバニア州ワイコウム、ビー、オ  
ブキンス ー、ボワクス 282

④出 願 人 日本バーカライジング 東京都中央区日本橋1丁目15番1号

株式会社

④代 理 人 井理士 茂、村 晴 外3名

最終頁に続く

## 明 細 書

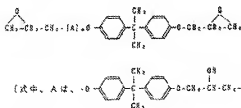
## 1. 発明の名称

エポキシ樹脂系自己析出型被覆組成物及び被覆方法

## 2. 特許請求の範囲

1. 活性金属表面に被膜を析出させるに好適な組成物において、該組成物が、本質的に、

(A) 以下の式1:



であり、

nは、0～20の整数である)を有する分子からなるエポキシ樹脂成分1～20重量%

(B) 成分(A)を安定に乳化するに十分な量の

乳化剤成分、

(C) 以下の分子の複合物:

(1) 式1の分子と混合し、少なくとも100℃の温度に加熱すると、エポキシ系と化学反応が起ることを可能にする少なくとも二つの官能基を含有する分子、及び

(2) 少なくとも二つのプロックされたイソシアネート基を含有する分子、

のうちの一種、又は二種から選択される被覆剤成分0.1～20重量%、

(D) 大部分が活性金属から成る表面を有する固体対象物から活性金属を溶解させるる促進剤成分であって、活性金属の溶解速度が少なくとも20℃の温度にて、所に入れた際の金属表面一平方デシメートル当たり一時間当たり金属イオン少なくとも0.02グラム当量となるに十分な量の促進剤成分を含有し、更に任意成分として、

(E) 顔料、染料、又は他の化学的に安定な着色剤、

(F) 組成物から生成される被膜に加えられる光

## 特開平3-182176(2)

溶剤として好適な炭素原子、及び、

(C) 組成物の残りを構成する水、

から成ることを特徴とする、活性金属表面に被膜を析出させるに好適な組成物。

2. 架橋剤成分(C)が、少なくとも二つのプロックされたイソシアネート基を含有する分子からなっており、

一般式(1):



(式中、B、B'はそれぞれ独立に、アミン、アルコール、アミド、又はオキシム分子から成る活性な官能基を構成して得られる一箇の基 (acids) であり、R、R'はそれぞれ独立に、炭素原子2〜20個を有し、芳香族系及びカルボニル基の不飽和結合以外の不飽和結合を有しない炭化水素又は酸素原子が全てカルボニル基に存在するカルボニル炭化水素から、同じ炭素原子とは

ら成るエポキシ樹脂成分1〜20重量%、

(B) 成分(A)を安定に乳化するに十分な量の乳化剤成分、

(C) 以下の分子の残部:

(1) 式(1)の分子と混合し、少なくとも100℃の温度に加熱すると、エポキシ基と化学反応を起すことが可能な少なくとも二つの官能基を含有する分子、及び

(2) 少なくとも二つのプロックされたイソシアネート基を含有する分子、

のうちの一種、又は二種から選択される架橋剤成分0.1〜20重量%、

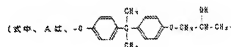
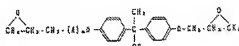
(D) 大部分が活性金属からなる表面を有する固体対象物から活性金属を溶解させる腐蝕剤成分であって、活性金属の溶解速度が少なくとも20℃の温度にて、溶け入れた液の金属表面一平方デシメートル当たり一時間当たり金属イオン少なくとも0.02グラム当量となるに十分な量の腐蝕剤成分を含有し、更に任意成分として、

結合していない二価の水素原子を添加させて誘導される二価の炭化水素基又はカルボニル炭化水素基であって、そしてmは、0〜20の整数の値数である)の分子から選択されることを特徴とする請求項1記載の組成物。

3. 溶化剤成分(B)として炭化脂肪族系ポリマーエステルを0.1〜1.0g/Aを含有することを特徴とする請求項1記載の組成物。

4. 活性金属表面に被膜被膜を被覆する方法において、被覆被膜成分が

(A) 以下の式(1):



(式中、Aは、-O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-

であり、

(E) 潤滑剤、塗料、又は他の化学的に安定な添加剤、

(F) 組成物から生成される被膜に加えられる腐蝕剤として好適な酸を含む炭素原子、及び、

(G) 組成物の残りを構成する水、

から本発明に成るものでありかつ該方法は、以下の工程:

(1) 該活性金属表面と自己析出組成物とを、十分な時間接触させ、金属の表面に密着性のあるウエット被膜を形成させる工程、

(2) 自己析出組成物と接触被膜を被覆された金属表面を自己析出組成物から取り出す工程、

(3) 潤滑状態の被覆された活性金属表面を水洗し、未判の自己析出組成物を取り除く工程、及び

(4) この水洗した潤滑状態の活性金属表面を加熱して、金属表面に被覆した被膜を形成させる工程、

を包含することを特徴とするエポキシ樹脂系自己析出型塗膜組成物の被覆方法。

5. 自己析出組成物が、炭化脂肪族系ポリマーエ

特開平3-188176(3)

テル乳化物成分を包含することを特徴とする複次塊4記載の方法。

## 8. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、活性金属表面に密着性のよいポリマー塗層を被覆することができる水溶性組成物（溶液又は分散液）の使用に関するが、この被覆は、単にこの成膜組成物と被覆させるだけで可能で、被覆の厚さは浸漬時間が長ければよいほど厚くなり、この成膜組成物は、活性金属との接触がなければ、固体ポリマーが自然に沈降、凝縮することがない安定なものである。〔この課題のためには、〕「活性金属」なる用語は、腐食及び起電位において最も活性な全ての金属及び合金を含むものと理解するものとする。〕このような成膜組成物は、本発明者及び被覆一般においては、「自己析出」又は「自己析出性」塗膜物、分散液、乳濁液、懸濁液、溶、希薄なものと術語で呼ばれている。自己析出（化学的析出）は、電気析出（電気メッキ）と対照されることが多いが、電気メッキは、極め

て類似の被覆を形成することができるが、被覆されるべき表面を直流電源と接続することによって始めて被覆が行われるという違いがある。

特に、本発明は、エポキシ樹脂を基材とする高品質の被覆を形成する自己析出に関するものである。

〔従来の技術及び課題〕

シュタインブレッチャ（Steinbrecher）らの1971年7月13日付け米国特許第4,992,699号は、自己析出に関する初期の基本的特許の一つである。この特許の表示するところによれば、自己析出物は、一般に適当なポリマーラジカス、適量の可溶性溶剤又は酸化剤、例えば過酸化水素又は重クロム酸イオン、季化物イオン、及びpHを約2.5〜3.5の範囲に維持するための十分な酸を含有する。

好適なポリマー分散液、顔料、及び自己析出される被覆の大部分を構成することができる他の成分の例は、米国特許第4,411,927号明細書、特に第3欄の第2〜30行及び第7欄の第2〜3

63行に参考されている。他の実施例は、米国特許第4,186,219号明細書、特に第3欄の第33行から第4欄の第48行までに更に数示されている。

自己析出組成物に使用が好適なエポキシ樹脂及びこの樹脂に対する硬化剤組合の例は、全てハルエル、ジュニア（Howell, Jr.）の特許である1979年12月23日付け米国特許第4,189,693号及び1980年11月11日付け米国特許第4,233,197号の明細書に記載されている。しかし、硬化剤組合料としてイソシアネートを使用することは、これらの特許明細書には数示されていないし、本発明の出発点から一般に見出したことによると、これらの特許の表示する方法に従って行う操作では20〜25度にて自己析出組成物との接触接触時間1分間当たり17ミクロン（ $\mu\text{m}/\text{min}$ ）以下の厚さの自己析出被覆しか形成されない。

会合ポリマー乳濁液を調製するに当たって、「物質化」を行うこと、つまり、比較的大きな分散粒子を含む始めの乳濁液に界面活性剤の存在下に吸着した分散力を与えし、より小さな分散粒子を

含む、より安定な乳濁液を生成することは、バンデルホッフ（Vandervoort）らの1979年12月4日付けの米国特許第4,177,177号明細書に数示されている。

1986年6月にネソナ特、セントボールの3M社が発行した「フルオラド（Fluorad）™被覆剤」なる題名の製品情報用子には、PC-400 被覆剤を使う場合に極端に起こりやすいクレープやクラックなどの被覆欠陥が記載されている。

本発明の目的は、従来の技術で達成されるものより一層密着性能が優れた、厚かつ連続的なエポキシ塗料表面被覆を比較的急速に自己析出するに好適な組成物及びその方法を提供することである。

〔課題を解決するための手段〕

以下、本発明を説明する。実施例に記載の場合を除いて、又は特記なき限り、本明細書において物質の量又は必要条件を示す数字は、すべて「約」なる語で修飾されていると理解するものとする。

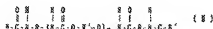
さて、本発明者が見出したことは、第一被覆形



特開平3-188176(5)

組成物(3)は、技術に照準のどんな好適な物質でもよい。しかしながら、組成物(3)は従来の技術にては達成されていない別の性質を有するように選択することが極めて好ましい。この別の性質とは、自己抽出によって形成される被膜によって付与される下地の金属の耐食性を許容し得ない程度に減少させることなく組成物から形成する被膜における穴(Open Spot)生成というような腐蝕性欠陥の生成を防止する能力である。

本出願人は、特定の理論に束縛されるのは好まないが、従来の技術においてエポキシ樹脂系の自己析出被膜を用いて被覆する際に発生する被膜欠陥は、架橋反応の進行の間に起こる相分離に関連して起こるものと信じている。この相分離は、架橋反応の開始の不規則性及び濃縮されたポリマー分子の疎水性に起因して発生し、被覆の表面被膜層から離れた又はそれ以上の相を自動的に均等に分離するものである。従来、防食阻害性利である酸化剤を大量に用いれば、このような被膜表面欠陥を防止することが可能であることは分かっている。



(式中、R、R'はそれぞれ独立的に、アミン、アルコール、アミド、又はオキシム分子から最も活性な酸素原子を露出して得られる一価の基(monovalent)であり、R、R'はそれぞれ独立的に、炭素原子2〜20個を有し芳香族系及びカルボニル基の不飽和結合以外の不飽和結合を有しない炭化水素又は酸素原子が全てカルボニル基に存在するカルボニル炭化水素から、同じ炭素原子とは結合していない二価の酸素原子を選択させて誘導される二価の炭化水素又はカルボニル炭化水素であって、そしてmは、0〜20、好ましくは0〜10の範囲の整数である)の分子からその構成要素が選択されることが好ましい。ブロック番号B、B'は、同じものであるのが好ましいものであるが、別種後、物理的化合物、芳香族、又はアルキル芳香族モノアルコール、モノアミド、モノアミン、又はモノオキシムからでも誘導することができる。

てはいるが、この目的に必要な量は、極めて大量であるので、被覆の保護特性という面では望まれている。というのは、おそらく殆どの他の成分との反応によって、形成ポリマー被膜の化学構造を変化させ、その保護特性という保護に有害なものとしてしまうからであろう。しかしながら、ある種のフッ素系化合物、特に非化脂肪族系ポリマー性エステルは、このような性質が存在しないということが見出された。従って、この非化脂肪族系ポリマー性エステルを、全組成物基準で1〜2重量%より0.1〜2.0重量%(g/g)、より好ましくは0.3〜1.0g/g、又はさらにより好ましくは0.5〜0.5g/gの濃度で用いることは、極めて好ましいものである。

成分複合(C)を用いる場合は、その構成要素として炭素源にアミン、カルボン酸、又はアミド基を有するものが好ましい。

一般に好ましいように、成分複合(C)を用いる場合は、一般式(1)：

ブロック番号Aミドであることが最も好ましい。成分(D)は、炭化水素酸及びその塩、酸、非炭化水素酸及びその塩、オキソ炭化水素酸及びその塩、第二酸イオン、酸酐、酸、酸、酸、炭酸水素、ペルオキシ酸、オキソ酸及びその塩、及び芳香族酸及びその塩から成る部から選択するのが好ましい。この組成物のpHは、2〜6の範囲であるのが好ましい。

本発明の方法は、活性金属表面を有する対象物と本発明の自己析出被膜とを、上記のように、金属の表面に予め定められた厚さのポリマー被膜を形成させる十分に時間接触させる工程、自己析出被膜物と被膜被覆された金属表面を自己析出被膜物から取り出す工程、被覆された金属表面を水洗し、乾燥させない余剰の自己析出被膜物を被覆のより密着性のある部分から取り出す工程、及びこの水洗した表面を加熱して、原料の被膜を形成させる工程を含む。

選択的でよいのであるが、被覆された被膜の中から好ましい反応を起こさせる薬料を水溶液

付図第2-188176 (B)

に溶ませておくことは差し支えない。この水洗は、ウェット処理表面と自己析出組成物との間の接触が終了した後で行われる。また、あるいは、ウェット処理液膜に対する別の処理組成物を、水洗後にこのウェット液膜と接触させることも差し支えないが、この特記のような処理の後には、更に水洗を行って、しかも後に処理された液膜を最終的に加熱することになる。

一般に、本発明の組成物を用いると、水温又は酸イオン水で水洗後加熱することによって残った品質の最終液膜が得られ、従来行われているクロム酸などによる後処理の必要性がない。これらの後処理の多くは、クロム又は他の環境中に溶ましくない成分が含有されるので、本発明を用いれば、これらの望ましくない処理を行わなくて済むので好ましい。被覆されるべき表面と、本発明における組成物との接触、水洗液との接触、又は他の処理組成物との接触は、どんな従来の方法で行ってもよい。例えば、浸漬、スプレー、ロールコートなどなどであり、これらを組み合わせて行う

ことも包含して差し支えない。

本発明の方法の自己析出組成物と活性金属との接触は、0.5～10分間の時間であるのが好ましく、より好ましくは1～3分間である。液膜は、最終液膜厚さ15～50  $\mu\text{m}$ 、より好ましくは24～35  $\mu\text{m}$ となるような時間行うのが好ましい。ウェット液膜を水洗してから、場合により後処理した液膜の最終加熱は、130～200℃、より好ましくは150～195℃での温度で、3～60分間、より好ましくは10～30分間行われる。

本発明の実施は、以下の実施例から更に理解されよう。

自己析出法を構築する第一工程は、各成分の許容な成分量を構築することであり、この成分量は最終的な自己析出液膜の原料となる。

#### 実施例1及び2 (分散液)

これら実施例に用いた成分は、以下の量であった。

成分	分散液量
実施例1 実施例2	
エポン (Epon <sup>®</sup> ) 樹脂100IF	300 400
EP31-BF 1540 <sup>™</sup>	100 132
アリバール (Arlacel <sup>®</sup> ) C0-436	18 25
ヘキサデカン	25 35
トルエン	720 532
メチルシロブチルケトン	80 532
{「N18X」}	
酸イオン水	2370 2340
エポン (Epon <sup>®</sup> ) 100IF 樹脂は、シェルクミカル社 (Shell Chemical CO.) から市販のエポキシ樹脂であり、エポキシ基単位当たりの重量約500を有し、エポキシロヒドリンとビスフェノールAとの反応によって製造される。EP31-BF 1540 <sup>™</sup> は、市販のジオール延長イソホロン、ジソシアネートアプレボリマーであって、内部プロットクレチン (Urelidone)構造を有し、ヘルズアメリカ社 (Huls America) から市販されている。アリバール (Arlacel <sup>®</sup> ) C0-436 は、市販の乳化剤で	

あって、分子重量たりエチレンオキサイド平均4個と結合したアルキルフェニールで、CAF社

(CAF Corporation)から市販されている。

分散体を製造するために、エポキシ樹脂、プロットされたジソシアネート、及びヘキサデカンを、トルエン及びMIBKの混合液中に一様に溶かして全で溶解した。次にこの溶液を乳化剤と混ぜて酸イオン水に溶解した。得られた混合物は、最初は不安定であったが、マントンゴーリン分散液 (Manton-Gaulin Dispersator<sup>™</sup>)を用いて均質化して、安定なエマルジョンを形成した。次にロータリーエバポレーター中にて真空中で、有難液の全部と未少しを除き、水中に樹脂とプロットしたイソシアネートとを安定に分散させたものを製造した。これらの分散体の固形分含有量は、実施例1に対しては15.5重量%で、実施例2に対しては20重量%であった。

#### 実施例3及び4 (分散液)

これら実施例に用いた成分は、以下の量であった。





特開平3-188176(日)

アンモニウム塩である。

この塩状態で減圧された試料は、実施例5から  
と同様な厚さを有する被膜を有する試料と塩酸試  
等の耐食性、脆、耐腐性があつた。

## 実施例7

これは、実施例5と同じやり方で行つた、ただ  
し、最終水洗は、水酸化アンモニウムでpH8に調  
整した水(脱イオン水)で行つた。実施例5に比  
して、脆は同程度に良好であり、耐食性はこれよ  
り少し良好であつた。

## 【効果の効果】

本発明の組成物を活性金属表面に保護被膜する  
ことによって、従来の技術より比較的急速に自己  
析出する、保護被膜が厚く、厚くかつ連続的なエ  
ピキシ活性表面被膜が得られる。

第1頁の続き

④Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	行内整理番号
C 09 D 183/02	P I Q	8416-4 J
175/04	P H P	7802-4 J
// C 08 G 18/58	N E K	7802-4 J